

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-227114**

(43)Date of publication of application : **02.09.1997**

(51)Int.Cl.

C01B 33/149

A61K 7/02

(21)Application number : **08-078458**

(71)Applicant : **MORI SADAYOSHI**

(22)Date of filing : **22.02.1996**

(72)Inventor : **DOMICHI TAKESHI**
MAKITA KOICHIRO

(54) PIGMENT FOR COLORED COSMETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a pigment for a cosmetic material, coated so as not to expose the pigment to surface thereof by coating the surface of an inorganic base material having a flat and smooth plane by a metallic oxide gel containing the pigment.

SOLUTION: This pigment for a cosmetic material is obtained by coating the surface of mica or a metallic oxide-coated mica having 1-10.0 μ m size and 0.1-30 μ m spherical diameter among inorganic base materials of a mica having a flat and smooth plane and a white and transparent feeling, or a mica titanium, etc., besides mineral-based inorganic pigment such as titanium oxide and ferric oxide, with a metallic oxide gel having $\geq 0.05\mu$ m membrane thickness formed by a sol-gel method from a starting solution containing a metallic alkoxide, a pigment, water, an alcohol, an alkali, etc. The metallic oxide is expressed by the formula: $M(OR)_n$ [M is a metallic element; OR is an alkoxyl group; (n) is an oxidation number of the metallic element], and as the metallic element, one or more kinds of Si, Zn, Ti, Al, Fe, Zr, etc., are used. Then, 0.01-20wt.% inorganic and organic pigments based on the metallic oxide are added, and subjected to hydrolysis and a polymerization reaction.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227114

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/149			C 0 1 B 33/149	
A 6 1 K 7/02			A 6 1 K 7/02	N

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-78458	(71)出願人	591120594 森 禎良 兵庫県川西市小花2丁目23-2 富士色素株式会社内
(22)出願日	平成8年(1996)2月22日	(72)発明者	堂道 剛 兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色素株式会社内
		(72)発明者	楨田 幸一郎 兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色素株式会社内

(54)【発明の名称】 着色化粧品顔料

(57)【要約】

【目的】 色素が表面に露出しないようにコーティングされた化粧品顔料およびその製造方法を提供する。

【構成】 平滑面を有する無機基材又は球形の無機基材の表面を無機顔料又は有機顔料を含有する金属酸化物ゲルで被覆し、またその金属酸化物ゲルが、例えばテトラエトキシシラン等の金属アルコキシド、色素、水、アルコール、アルカリ等を含む出発溶液からゾルゲル法によって生成された化粧品顔料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平滑面を有する無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする着色化粧品顔料。

【請求項2】 球形の無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする着色化粧品顔料。

【請求項3】 請求項1および請求項2記載の金属酸化物ゲルが、金属アルコキシド、色素、水、アルコール、アルカリなどを含む出発溶液からゾルゲル法によって生成したことを特徴とする着色化粧品顔料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧品顔料およびその製造方法、特にゾルゲル法を用いて色素を含有した金属酸化物ゲルで基材表面を被覆した化粧品顔料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、おしろい、ファンデーション、アイシャドー、チークカラー、口紅等の化粧品には、化粧品顔料が含まれており、あらゆるトーンの色彩を演出できるようになっている。

【0003】通常、化粧品顔料の基材は、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、群青等の鉱物性の無機顔料の他に、平滑面を有し、白色透明感のある雲母、又これを金属酸化物で被覆した雲母チタン等である。ここで、金属酸化物被覆雲母の金属酸化物は、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉄、クロム等の酸化物である。なお、金属酸化物被覆雲母は、いわゆるパール光沢顔料として広く用いられている。

【0004】従来、無機基材に色素を付着させていたが、近年では、これらの無機基材に色素をコーティングする場合には、湿式で、有機バインダーを用いて色素を無機基材に付着させたり、メカノケミカル的手法でシリカと色素を混合し、この混合物を無機基材に付着させることが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法で製造された化粧品顔料は、その顔料表面全体がシリカで被覆されていないために、至る所でシリカが露出していた。一方、色素の中には、それ自体弱い皮膚刺激性のあるもの、又は紫外線等による化学作用で皮膚刺激性を亢進することもある。

【0006】従って、この露出した色素が、化粧時に直接皮膚に接すると人によっては、皮膚刺激反応やアレルギー感作を起こすおそれがあった。

【0007】本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、色素が表面に露出しないようにコーティングされた化粧品顔料およびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載に係る化粧品顔料は、平滑面を有する無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする。

【0009】又、請求項2記載に係る化粧品顔料は、球形の無機基材の表面を色素を含有する金属酸化物ゲルで被覆することを特徴とする。

【0010】又、請求項3記載に係る化粧品顔料は、請求項1および請求項2記載の金属酸化物ゲルが金属アルコキシド、色素、水、アルコール、アルカリなどを含む出発溶液からゾルゲル法によって生成したことを特徴とする。

【0011】ここで無機基材は、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、群青等の鉱物性の無機顔料の他に、平滑面を有し、白色透明感のある雲母、又これを金属酸化物で被覆した雲母チタン等である。

【0012】なお、一般に化粧品で用いられる雲母は、白雲母粉末であるマイカであり、又、金属酸化物被覆雲母としては、雲母チタンが主に用いられる。

【0013】雲母又は金属酸化物被覆雲母の大きさは、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 、球形の無機基材の直径は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 程度がよい。

【0014】なお、平滑面を有する無機基材は、上記雲母又は金属酸化物被覆雲母に限るものではなく、加工して平滑面が得られる無機基材であれば良い。又、その基材の大きさは、上記雲母と同等であることが好ましい。

【0015】又、色素を含有する金属酸化物ゲルの塗膜の厚みは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましい。膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は色素が露出することがある。

【0016】金属アルコキシドは、一般に $\text{M}(\text{OR})_n$ で表される。(M:金属元素、OR:アルコキシ基、n:金属元素の酸化数)。この金属アルコキシドの代表的なものとしては、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ が挙げられるが、 Si 以外にも Zn 、 Ti 、 Al 、 Fe 、 Zr 、等のものをそれぞれの目的によって単独又は混合して用いることが出来る。例えば、反応性を高くしたい場合には Zn 又は Ti を用いればよく、強度、耐アルカリ性の向上が必要な場合には Zr を用いれば良い。

【0017】 $\text{Si}(\text{OR})_4$ としては、例えば $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{iso-O-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{ter-OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Si}(\text{sec-OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0018】 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ としては、例えば $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-O-C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等が挙げられる。

【0019】 $\text{Al}(\text{OR})_3$ としては、例えば $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-O-})$

$C_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 等が挙げられる。

【0020】 $Zr(OR)_4$ としては、例えば $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(iso-O-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

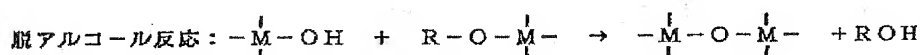
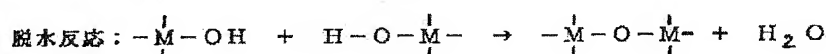
【0021】又、溶媒であるアルコールとしては、炭素数が1～5のアルコールが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等が挙げられる。その他に金属酸化物を溶解するエチレングリコール、トリエタノールアミン、キシレン等

を用いても良い。

【0022】又、加水分解の触媒として用いられるアルカリとしては、アミン類、例えばアンモニア水、水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0023】ゾルゲル法においては、下記の化学反応が起きている。加水分解： $M(OR)_4 + xH_2O \rightarrow M(OH)_x + (OR)_{n-x} + xROH$ 加水分解とともに次の重合反応が起きる。

【0024】



従って、 $Si(OC_2H_5)_4$ の場合は、まず加水分解で $Si(OH)_4$ になり、この反応性に富む $Si(OH)_4$ は重合して $\equiv Si-O-Si \equiv$ のつながった SiO_2 固体となる

【0025】又、金属酸化物ゲルに含有され、無機基材にコーティングされる色素としては、金属アルコキシド含有アルコール溶液に添加した際に均一に分散する無機顔料および有機顔料が好適である。

【0026】無機顔料としては、黄酸化鉄($FeO(OH)$)、赤酸化鉄(Fe_2O_3)、黒酸化鉄(Fe_2O_4)等の酸化鉄類、イオウ、ケイ酸アルミニウム、群青、酸化亜鉛、酸化チタン等が挙げられる。

【0027】有機顔料としては、リゾールルビンB(赤色202号)、レーキレッドCBA(赤色204号)、ヘリンドンピンクCN(赤色226号)、ベンチジンレンジG(だいだい色204号)、ベンチジンエローG(黄色205号)、ブリリアントファストスカーレット(赤色404号)、パーマネントレッドF5R(赤色405号)、ハンザオレンジ(だいだい色401号)、ハンザエロー(黄色401号)、フクロシアニブルー(青色404号)等が挙げられる。

【0028】又、無機顔料又は有機顔料は、金属アルコキシドに対して、好ましくは0.01wt%～20wt%添加され、より好ましくは3～10wt%添加される。添加量が0.01wt%未満の場合には発色効果が無くなり、20wt%を越えると製造が難しくなる。

【0029】

【作用】本発明によれば、コーティング膜である金属酸化物ゲル内に色素が内包されているので、色素が直接皮膚に接することがない。このため、色素による皮膚刺激、又は色素と紫外線との化学反応の結果生ずる物質による皮膚刺激を起こす恐れがない。

【0030】又、色素が半透明な金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂の濡れによる色変化(色くす

み、色しずみ)がほとんどない。

【0031】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

【0032】実施例1

顔料(ベンガラ)25.0重量部、分散剤(「エトセル」ダウケミカル(株)社製(エチルセルロース))4.0重量部および溶剤(イソプロピルアルコール)71.0重量部を混合し、分散機を用いて10分間分散処理して、顔料分散液を調製した。

【0033】次に、テトラエトキシシラン5.2g、イソプロピルアルコール62.7g、水1.1g、ジエタノールアミン1.0g、上記顔料分散液5.0gを混合し、常温で2時間攪拌して、コーティング液(75.0g)を得た。

【0034】実施例2

実施例1で得られたコーティング液の全量(75.0g)をマイカ25.0gに注ぎ、よく攪拌して、十分にマイカ表面が液で覆われたのを確認したのち、室温から徐々に温度を上げ60℃に保ち全体を乾燥し、着色ゲル層を形成する。さらに温度を上げて150℃前後にし1時間放置し、着色ゲル層をマイカ表面に固着させ、ベンガラシリカ処理マイカを得た。

【0035】かくした得られたベンガラシリカ処理マイカを、実施例9、10、13に供した。

【0036】実施例3

実施例1と同様の方法で、黄酸化鉄のコーティング液を調製した。

実施例4

実施例3で得られたコーティング液を使用し、実施例2と同様の方法でマイカ処理を行い、黄酸化鉄シリカ処理マイカを得た。

【0037】かくした得られた黄酸化鉄シリカ処理マイカを、実施例9、10、11、12、13に供した。

【0038】顔料（赤色226号）6.0重量部、分散剤（「ゴーセランL-301」日本合成（株）製（ポリビニルアルコール））4.0重量部および溶剤（エチルアルコール）90.0重量部を混合し、分散機を用いて10分間分散処理して、顔料分散液を調製した。

【0039】次に、テトラエトキシシラン3.0g、エチルアルコール56.0g、水3.0g、水酸化アンモニウム0.5g、上記顔料分散液12.5gを混合し、常温で2時間攪拌して、コーティング液（75.0g）を得た。

【0040】実施例6

実施例5で得られたコーティング液の全量（75.0g）を雲母チタン25.0gに注ぎ、実施例2と同様の処理を行い赤色226号シリカ処理雲母チタンを得た。

【0041】かくした得られた赤色226号シリカ処理雲母チタンを実施例12、13に供した。

1. タルク	78.55g
2. ステアリン酸マグネシウム	3.00g
3. ナイロンパウダー	2.00g
4. シルクパウダー	1.00g
5. メチルポリシロキサン	1.70g
6. スクワラン	0.30g
7. 酸化チタン	3.00g
8. 微粒子酸化チタン	2.00g
9. ベンガラ／タルク（1：2混合品）	0.25g
10. 黄酸化鉄／タルク（1：2混合品）	0.50g
11. 黒酸化鉄／タルク（1：2混合品）	0.20g
12. ベンガラシリカ処理マイカ	2.50g
13. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	5.00g

全量 100g

を100g調製した。

【0047】実施例10

下記の17成分を均一混合して、「ファンデーション」

1. タルク	31.10g
2. セリサイト	20.00g
3. 酸化チタン	12.00g
4. 雲母チタン	1.00g
5. 硫酸バリウム	5.00g
6. ナイロンパウダー	2.00g
7. シルクパウダー	1.00g
8. メチルポリシロキサン	9.50g
9. スクワラン	0.50g
10. オクチルドデカノール	3.00g
11. パラオキシ安息香酸ブチル	0.20g
12. ビタミンE	0.20g
13. ベンガラ／タルク（1：2混合品）	0.50g
14. 黄酸化鉄／タルク（1：2混合品）	1.50g
15. 黒酸化鉄／タルク（1：2混合品）	0.50g
16. ベンガラシリカ処理マイカ	4.00g
17. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	8.00g

全量 100g

【0042】実施例7

実施例5と同様の方法で、黄色205号のコーティング液を調製した。

【0043】実施例8

実施例6で得られたコーティング液の全量（75.0g）を雲母チタン25.0gに注ぎ、実施例2と同様の処理を行い黄色205号シリカ処理雲母チタンを得た。

【0044】かくした得られた黄色205号シリカ処理雲母チタンを実施例11に供した。これらの結果から、本発明の化粧品顔料は、皮膚刺激がないことが判明した。次に、本発明に係る化粧品顔料を用いた化粧品の好適な配合例を以下に示す。

【0045】実施例9

下記の13成分を均一混合して、「おしろい」を100g調製した。

【0046】

【0048】実施例11

00g調製した。

下記の16成分を均一混合して、「アイシャドー」を1

1. タルク	26.20g
2. ポリメタクリル酸メチル	6.00g
3. コラーゲン処理セリサイト	0.30g
4. 雲母チタン	30.00g
5. ホホバ油	2.00g
6. オクタン酸セチル	1.50g
7. メチルポリシロキサン	9.00g
8. スクワラン	0.20g
9. ジイソステアリン酸ジグリセリル	2.00g
10. パラオキシ安息香酸ブチル	0.10g
11. ビタミンE	0.20g
12. ベンガラ/タルク(1:2混合品)	5.00g
13. 群青/タルク(1:2混合品)	3.00g
14. 黒酸化鉄/タルク(1:2混合品)	7.50g
15. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	3.00g
16. 黄色205号シリカ処理雲母チタン	4.00g

全量 100g

【0049】実施例12

00g調製した。

下記の16成分を均一混合して、「チークカラー」を1

1. タルク	43.00g
2. ナイロンパウダー	10.00g
3. コラーゲン処理セリサイト	0.20g
4. 雲母チタン	5.00g
5. マイカ	8.00g
6. 酸化チタン	1.00g
7. ホホバ油	2.00g
8. オクタン酸セチル	1.50g
9. メチルポリシロキサン	2.00g
10. スクワラン	1.00g
11. セリサイト	9.00g
12. パラオキシ安息香酸ブチル	0.10g
13. ビタミンE	0.20g
14. カルミン/タルク(1:2混合品)	2.00g
15. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	5.00g
16. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	8.00g

全量 100g

【0050】実施例13

し「口紅」を100g調製した

下記の17成分を加熱溶解して、均一分散させた後冷却

1. カルナバロウ	2.00g
2. セレシン	10.00g
3. キャンデリラロウ	7.00g
4. マイクロクリスタンワックス	2.00g
5. 液状ラノリン	15.00g
6. 酸化チタン	1.80g
7. トリイソステアリン酸ジグリセリル	10.00g
8. リンゴ酸ジイソステアリル	17.00g
9. メチルポリシロキサン	1.00g
10. スクワラン	1.00g

11. トリオクタン酸グリセリル	12. 60g
12. 流動パラフィン	4. 00g
13. 硫酸バリウム	1. 00g
14. ベニバナ赤	0. 10g
15. 黄酸化鉄シリカ処理マイカ	3. 50g
16. 赤色226号シリカ処理雲母チタン	9. 00g
17. ベンガラシリカ処理マイカ	3. 00g

全量 100g

上記の各配合組成は、分散性、付着特性、流動性ともに良好であった。又、配合成分の分離や変質は発生しなかった。

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る着色化粧品顔料はそのコーティング膜である金属酸化物ゲル内に色素が内包されているので、色素が直接皮膚に接することがない。このため、色素による皮膚刺激、又は色素と紫外線との化学反応の結果生ずる物質による皮膚刺激を起

こすおそれがない。従って、アレルギー性皮膚炎を生じない安全性の高い化粧品を提供することが出来る。

【0052】又、色素が半透明な金属酸化物ゲルに内包されているので、肌の質感に近似し自然の透明感のある発色が得られる。

【0053】さらに、色素が金属酸化物ゲルに内包されているので、汗や皮脂の濡れによる色変化（色くすみ、色しずみ）がほとんどない。従って、いつでも化粧持ちがする。